

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM Internationales Büro



INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 6:

A01N 47/24 // (A01N 47/24, 57:12)

A1

(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 98/53691

(43) Internationales
Veröffentlichungsdatum:

3. Dezember 1998 (03.12.98)

(21) Internationales Aktenzeichen:

PCT/EP98/02877

(22) Internationales Anmeldedatum:

15. Mai 1998 (15.05.98)

(30) Prioritätsdaten:

197 22 225.0

28. Mai 1997 (28.05.97)

DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BASF AK-TIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): SCHELBERGER, Klaus [AT/DE]; Traminerweg 2, D-67161 Gönnheim (DE). SCHERER, Maria [DE/DE]; Hermann-Jürgens-Strasse 30, D-76829 Landau (DE). SAUR, Reinhold [DE/DE]; Königsberger Strasse 9, D-67459 Böhl-Iggelheim (DE). SAUTER, Hubert [DE/DE]; Neckarpromenade 20, D-68167 Mannheim (DE). MÜLLER, Bernd [DE/DE]; Jean-Ganss-Strasse 21, D-67227 Frankenthal (DE). BIRNER, Erich [DE/DE]; Hauptstrasse 78, D-67317 Altleiningen (DE). LEYENDECKER, Joachim [DE/DE]; Stahlbühlring 79, D-68526 Ladenburg (DE). AMMER-MANN, Eberhard [DE/DE]; Von-Gagern-Strasse 2, D-64646 Heppenheim (DE). LORENZ, Gisela [DE/DE]; Erlenweg 13, D-67434 Neustadt (DE). STRATHMANN,

Siegfried [DE/DE]; Donnersbergstrasse 9, D-67117 Limburgerhof (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; D-67056 Ludwigshafen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten: AL, AU, BG, BR, BY, CA, CN, CZ, GE, HU, ID, IL, JP, KR, KZ, LT, LV, MX, NO, NZ, PL, RO, RU, SG, SI, SK, TR, UA, US, eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

Veröffentlicht

Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.

- (54) Title: FUNGICIDAL MIXTURES
- (54) Bezeichnung: FUNGIZIDE MISCHUNGEN

(57) Abstract

The invention relates to a fungicidal mixture containing a synergistically active quantity of a) a carbamate of formula (I) in which T is CH or N, n is 0, 1 or 2 and R is a halogen, C1-C4-alkyl or C1-C4 halogen alkyl, where the R radicals can be different if n equals 2; and b) an active ingredient of the formula (II) in which the substituents have the following meanings: hydrogen, a metal from main groups I to III of the periodic table of elements or an NR3R4R5R6 group; R² is hydrogen, a C₁-C₁₈ alkyl group which can be substituted with halogen or a nitro-group, a

$$CH_3O \bigvee_{O} \bigvee_{OCH_3} \bigvee_{N-N} \bigvee_{P_n} (I)$$

 C_2 - C_8 -alkenyl or C_2 - C_8 -alkynyl group which can be substituted with halogen or a nitro-group, a C_1 - C_8 -alkoy- C_1 - C_8 -alkyl or a C_2 - C_8 -alkenyl- C_1 - C_8 -alkyl group, an optionally substituted aryl group with between 6 and 14 C-atoms, a C_3 - C_7 -cycloalkyl group, a C_1 - C_4 -alkyl aryl group or a heterocyclic group with 5 or 6 ring atoms and a heteroatom from the group N, O or S, whereby the heterocyclic group is linked to the oxygen atom directly or via an aliphatic chain; R^3 - R^6 independently of each other are a C_1 - C_4 -alkyl group or a C_1 - C_4 hydroxy alkyl group.

Fungizide Mischung, enthaltend a) ein Carbamat der Formel (I), in der T CH oder N bedeutet, n für 0, 1 oder 2 steht und R Halogen, C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Halogenalkyl bedeutet, wobei die Reste R verschieden sein können, wenn n für 2 steht, und b) einen Wirkstoff der Formel (II), in der die Substituenten die folgende Bedeutung haben: Y Wasserstoff, ein Metallatom der I. bis III. Hauptgruppe des Periodensystems oder eine Gruppe NR³R⁴R⁵R⁶; R² Wasserstoff, eine C₁-C₁₈-Alkylgruppe, welche mit Halogen oder einer Nitrogruppe substituiert sein kann, eine C₂-C₈-Alkenyl-, oder C₂-C₈-Alkinylgruppe, welche mit Halogen oder einer Nitrogruppe substituiert sein kann, eine C₁-C₈-Alkoxy-C₁-C₈-alkyl- oder eine C₂-C₈-Alkenyl-C₁-C₈-alkylgruppe, eine ggf. substituierte Arylgruppe mit 6 bis 14 C-Atomen, eine C₃-C₇-Cycloalkylgruppe, eine C₁-C₄-Alkylarylgruppe oder eine heterocyclische Gruppe mit 5 oder 6 Ringatomen und einem Heteroatom aus der Gruppe N, O oder S, wobei die heterocyclische Gruppe direkt oder über eine aliphatische Kette an das Sauerstoffatom gebunden ist, und R³-R⁶ unabhängig voneinander eine C₁-C₄-Alkylgruppe oder eine C₁-C₄-Hydroxyalkylgruppe in einer synergistisch wirksamen Menge.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
ΑU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
ΑZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland		Republik Mazedonien	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	ML	Mali	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MN	Mongolei	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MR	Mauretanien	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MW	Malawi	US	Vereinigte Staaten von
CA	Kanada	IT	Italien	MX	Mexiko		Amerika
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CG	Kongo	KE	Kenia	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CM	Kamerun		Korea	PL	Polen		
CN	China	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CU	Kuba	KZ	Kasachstan	RO	Rumānien		
CZ	Tschechische Republik	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
DE	Deutschland	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DK	Dänemark	LK	Sri Lanka ,	SE	Schweden		
EE	Estland	LR	Liberia	SG ·	Singapur		

Fungizide Mischungen

Beschreibung

5

25

30

Die vorliegende Erfindung betrifft fungizide Mischungen, welche

a) ein Carbamat der Formel I,

$$CH_3O \xrightarrow{N} OCH_3 \xrightarrow{N} N = R_n$$

in der T CH oder N bedeutet, n für 0, 1 oder 2 steht und R Halogen, C_1 - C_4 -Alkyl oder C_1 - C_4 -Halogenalkyl bedeutet, wobei die Reste R verschieden sein können, wenn n für 2 steht, und

20 b) einen Wirkstoff der Formel II,

in der die Substituenten die folgende Bedeutung haben:

- Y Wasserstoff, ein Metallatom der I. bis III. Hauptgruppe des Periodensystems oder eine Gruppe $NR^3R^4R^5R^6$;
- Wasserstoff, eine C₁-C₁₈-Alkylgruppe, welche mit Halogen oder einer Nitrogruppe substituiert sein kann, eine C₂-C₈-Alkenyl, oder C₂-C₈-Alkinylgruppe, welche mit Halogen oder einer Nitrogruppe substituiert sein kann, eine C₁-C₈ Alkoxy-C₁-C₈-alkyl oder eine C₂-C₈-Alkenyl-C₁-C₈-alkylgruppe, eine ggf. substituierte Arylgruppe mit 6 bis 14 C-Atomen, eine C₃-C₇-Cycloalkylgruppe, eine C₁-C₄-Alkylarylgruppe oder eine heterocyclische Gruppe mit 5 oder 6 Ringatomen und einem Heteroatom aus der Gruppe N, O oder S, wobei die heterocyclische Gruppe direkt oder über eine aliphatische Kette an das Sauerstoffatom gebunden ist, und
- 45 R^3-R^6 unabhängig voneinander eine C_1-C_4 -Alkylgruppe oder eine C_1-C_4 -Hydroxyalkylgruppe

BNSDOCID: <WO_____9853691A1_I_:

in einer synergistisch wirksamen Menge enthalten.

Außerdem betrifft die Erfindung Verfahren zur Bekämpfung von Schadpilzen mit Mischungen der Verbindungen I und II und die 5 Verwendung der Verbindungen I und II zur Herstellung derartiger Mischungen.

Die Verbindungen der Formel I, ihre Herstellung und ihre Wirkung gegen Schadpilze sind aus der Literatur bekannt (WO-A 96/01,256 10 und 96/01,258).

Die Verbindungen II werden in der Literatur als Fungizide und Insektizide beschrieben (z.B. DE 24 63 046 und darin zitierte Literatur. Ein bekannter Vertreter dieser Klasse von Wirkstoffen 15 ist unter dem common name Fosetyl bzw. Fosetyl-Al kommerziell erhältlich.

Verfahren zur Herstellung der Verbindungen der Formel II sind dem Fachmann an sich bekannt und bedürfen daher hier keiner wei-20 teren Erwähnung.

Im Hinblick auf eine Senkung der Aufwandmengen und eine Verbesserung des Wirkungsspektrums der bekannten Verbindungen lagen
der vorliegenden Erfindungen Mischungen als Aufgabe zugrunde,
25 die bei verringerter Gesamtmenge an ausgebrachten Wirkstoffen
eine verbesserte Wirkung gegen Schadpilze zeigen (synergistische
Mischungen).

Demgemäß wurden die eingangs definierten Mischungen gefunden. Es 30 wurde außerdem gefunden, daß sich bei gleichzeitiger gemeinsamer oder getrennter Anwendung der Verbindungen I und II oder bei Anwendung der Verbindungen I und II nacheinander Schadpilze besser bekämpfen lassen als mit den Einzelverbindungen.

35 Die Formel I repräsentiert insbesondere Carbamate, in denen die Kombination der Substituenten einer Zeile der folgenden Tabelle entspricht:

Tabelle 1:

	Nr.	T	R _n
	I.1	N	2-F
	1.2	N	3-F
45	I.3	N	4-F
	I.4	N	2-C1

	Nr.	T	R _n
	1.5	N	3-C1
	1.6	N	4-C1
5	1.7	N	2-Br
	1.8	N	3-Br
	1.9	N	4-Br
	1.10	N	2-CH ₃
	I.11	N	3-CH ₃
10	1.12	N	4-CH ₃
	I.13	N	2-CH ₂ CH ₃
	I.14	N	3-CH ₂ CH ₃
	I.15	N	4-CH ₂ CH ₃
15	I.16	N	2-CH (CH ₃) ₂
	I.17	N	3-CH (CH ₃) ₂
	I.18	N	4-CH (CH ₃) ₂
	1.19	N	2-CF ₃
20	1.20	N	3-CF ₃
	1.21	N	4-CF ₃
	1.22	N	2,4-F ₂
	1.23	N	2,4-Cl ₂
25	I.24	N	3,4-Cl ₂
	1.25	N	2-C1, 4-CH ₃
	I.26	N	3-C1, 4-CH ₃
	I.27	СН	2-F
[I.28	СН	3-F
30	I.29	СН	4-F
	I.30	СН	2-C1
	I.31	СН	3-C1
	1.32	СН	4-C1
35	I.33	СН	2-Br
	1.34	СН	3-Br
	I.35	СН	4-Br
	1.36	СН	2-CH ₃
40	I.37	СН	3-CH ₃
	1.38	СН	4-CH ₃
	1.39	СН	2-CH ₂ CH ₃
	I.40	СН	3-CH ₂ CH ₃
45	I.41	СН	4-CH ₂ CH ₃
	I.42	СН	2-CH (CH ₃) ₂
	I.43	СН	3-CH (CH ₃) ₂

	•	
Nr.	T	Rn
I.44	СН	4-CH (CH ₃) ₂
1.45	СН	2-CF ₃
I.46	СН	3-CF ₃
I.47	СН	4-CF ₃
I.48	СН	2,4-F ₂
I.49	СН	2,4-Cl ₂
I.50	СН	3,4-Cl ₂
I.51	СН	2-C1, 4-CH ₃
I.52	СН	3-C1, 4-CH ₃
	I.44 I.45 I.46 I.47 I.48 I.49 I.50	I.44 CH I.45 CH I.46 CH I.47 CH I.48 CH I.49 CH I.50 CH CH CH CH

Besonders bevorzugt werden die Verbindungen I.12, I.23, I.32 und 15 I.38.

Die allgemeine Formel II steht insbesondere repräsentativ für Verbindungen in denen R² für Wasserstoff oder eine C₁-C₄-Alkylgruppe und insbesondere für eine Ethylgruppe (-CH₂CH₃₎ und Y für 20 ein Metall der III. Gruppe des Periodensystems steht. Geeignet sind auch Metalle der ersten und zweiten Nebengruppe wie Li, K, Na, Cs, Mg oder Ca, um nur einige beispielhaft zu nennen.

Grundsätzlich sind jedoch auch Verbindungen II geeignet, in de-25 nen R^2 und R^3 - R^6 die eingangs genannten Bedeutungen haben.

Besonders bevorzugt wird als Verbindung II bevorzugt der unter der Bezeichnung Fosetyl bekannte Wirkstoff bzw. dessen Al-Salz Fosetyl-Al.

Die Verbindungen der Formel I können in Bezug auf die C=Y- bzw.

C=CH- oder C=N-Doppelbindungen in der E- oder der Z-Konfiguration (in Bezug auf die Carbonsäurefunktion) vorliegen. Demgemäß können sie in der erfindungsgemäßen Mischung jeweils entweder

35 als reine E- oder Z-Isomere oder als E/Z-Isomerenmischung Verwendung finden Beworgugt findet die E/Z-Isomerenmischung oder

- wendung finden. Bevorzugt findet die E/Z-Isomerenmischung oder das Z-Isomer Anwendung, wobei das Z-Isomere besonders bevorzugt ist.
- 40 Die C=N-Doppelbindungen der Oximethergruppierungen in der Seitenkette der Verbindungen I können jeweils als reine E- oder Z-Isomere oder als E/Z-Isomerengemische vorliegen. Die Verbindungen I können sowohl als Isomerengemische als auch als reine Isomere in den erfindungsgemäßen Mischungen verwendet wer-
- 45 den. Im Hinblick auf ihre Verwendung werden insbesondere Verbindungen I bevorzugt, in denen die endständige Oximethergruppie-

5

rung der Seitenkette in der cis-Konfiguration vorliegt (OCH $_3$ zu ZR').

Die Verbindungen I sind wegen ihres basischen Charakters in der 5 Lage, mit anorganischen oder organischen Säuren oder mit Metallionen Salze oder Addukte zu bilden.

Beispiele für anorganische Säuren sind Halogenwasserstoffsäuren wie Fluorwasserstoff, Chlorwasserstoff, Bromwasserstoff und Jod10 wasserstoff, Schwefelsäure, Phosphorsäure und Salpetersäure.

Als organische Säuren kommen beispielsweise Ameisensäure, Kohlensäure und Alkansäuren wie Essigsäure, Trifluoressigsäure, Trichloressigsäure und Propionsäure sowie Glycolsäure, Thiocyan-15 säure, Milchsäure, Bernsteinsäure, Zitronensäure, Benzoesäure, Zimtsäure, Oxalsäure, Alkylsulfonsäuren (Sulfonsäuren mit geradkettigen oder verzweigten Alkylresten mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen), Arylsulfonsäuren oder -disulfonsäuren (aromatische Reste wie Phenyl und Naphthyl welche eine oder zwei Sulfonsäure-20 gruppen tragen), Alkylphosphonsäuren (Phosphonsäuren mit geradkettigen oder verzweigten Alkylresten mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen), Arylphosphonsäuren oder -diphosphonsäuren (aromatische Reste wie Phenyl und Naphthyl welche eine oder zwei Phosphorsäurereste tragen), wobei die Alkyl- bzw. Arylreste weitere Sub-25 stituenten tragen können, z.B. p-Toluolsulfonsäure, Salizylsaure, p-Aminosalizylsaure, 2-Phenoxybenzoesaure, 2-Acetoxybenzoesäure etc., in Betracht.

Als Metallionen kommen insbesondere die Ionen der Elemente der zweiten Hauptgruppe, insbesondere Calzium und Magnesium, der dritten und vierten Hauptgruppe, insbesondere Aluminium, Zinn und Blei, sowie der ersten bis achten Nebengruppe, insbesondere Chrom, Mangan, Eisen, Kobalt, Nickel, Kupfer, Zink und andere in Betracht. Besonders bevorzugt sind die Metallionen der Elemente 35 der Nebengruppen der vierten Periode. Die Metalle können dabei in den verschiedenen ihnen zukommenden Wertigkeiten vorliegen.

Bevorzugt setzt man bei der Bereitstellung der Mischungen die reinen Wirkstoffe I und II ein, denen man je nach Bedarf weitere 40 Wirkstoffe gegen Schadpilze oder andere Schädlinge wie Insekten, Spinntiere oder Nematoden, oder auch herbizide oder wachstumsregulierende Wirkstoffe oder Düngemittel beimischen kann.

Die Mischungen der Verbindungen I und II bzw. die gleichzeitige 45 gemeinsame oder getrennte Verwendung der Verbindungen I und II zeichnen sich durch eine hervorragende Wirkung gegen ein breites Spektrum von pflanzenpathogenen Pilzen, insbesondere aus der

6

Klasse der Ascomyceten, Deuteromyceten, Phycomyceten und Basidiomyceten, aus. Sie sind z.T. systemisch wirksam und können daher auch als Blatt- und Bodenfungizide eingesetzt werden.

5 Besondere Bedeutung haben sie für die Bekämpfung einer Vielzahl von Pilzen an verschiedenen Kulturpflanzen wie Baumwolle, Gemüsepflanzen (z.B. Gurken, Bohnen und Kürbisgewächse), Gerste, Gras, Hafer, Kaffee, Mais, Obstpflanzen, Reis, Roggen, Soja, Wein, Weizen, Zierpflanzen, Zuckerrohr und einer Vielzahl von 10 Samen.

Insbesondere eignen sie sich zur Bekämpfung der folgenden pflanzenpathogenen Pilze: Erysiphe graminis (echter Mehltau) an Getreide, Erysiphe cichoracearum und Sphaerotheca fuliginea an

- 15 Kürbisgewächsen, Podosphaera leucotricha an Äpfeln, Uncinula necator an Reben, Puccinia-Arten an Getreide, Rhizoctonia-Arten an Baumwolle, Reis und Rasen, Ustilago-Arten an Getreide und Zukkerrohr, Venturia inaequalis (Schorf) an Äpfeln, Helminthosporium-Arten an Getreide, Septoria nodorum an Weizen, Botrytis ci-
- 20 nera (Grauschimmel) an Erdbeeren, Gemüse, Zierpflanzen und Reben, Cercospora arachidicola an Erdnüssen, Pseudocercosporella herpotrichoides an Weizen und Gerste, Pyricularia oryzae an Reis, Phytophthora infestans an Kartoffeln und Tomaten, Pseudoperonospora-Arten an Kürbisgewächsen und Hopfen, Plasmopara
- 25 viticola an Reben, Alternaria-Arten an Gemüse und Obst sowie Fusarium- und Verticillium-Arten.

Sie sind außerdem im Materialschutz (z.B. Holzschutz) anwendbar, beispielsweise gegen Paecilomyces variotii.

30

Die Verbindungen I, und II können gleichzeitig gemeinsam oder getrennt oder nacheinander aufgebracht werden, wobei die Reihenfolge bei getrennter Applikation im allgemeinen keine Auswirkung auf den Bekämpfungserfolg hat.

35

Die Verbindungen I und II werden üblicherweise in einem Gewichtsverhältnis von 0.05:1 bis 20:1, vorzugsweise 0.1:1 bis 10:1, insbesondere 0.2:1 bis 5:1 (II:I) angewandt.

40 Die Aufwandmengen der erfindungsgemäßen Mischungen liegen je nach Art des gewünschten Effekts für die Verbindungen I bei 0.005 bis 0.5 kg/ha, vorzugsweise 0.05 bis 0.5 kg/ha, insbesondere 0.05 bis 0.2 kg/ha.

7

Die Aufwandmengen für die Verbindungen II liegen entsprechend in der Regel bei 0.01 bis 2 kg/ha, vorzugsweise 0.05 bis 1 kg/ha, insbesondere 0.1 bis 0.8 kg/ha.

5 Bei der Saatgutbehandlung werden im allgemeinen Aufwandmengen an Mischung von 0,001 bis 100 g/kg Saatgut, vorzugsweise 0,01 bis 50 g/kg, insbesondere 0,01 bis 10 g/kg verwendet.

Sofern für Pflanzen pathogene Schadpilze zu bekämpfen sind, er10 folgt die getrennte oder gemeinsame Applikation der Verbindungen
I und II oder der Mischungen aus den Verbindungen I und II durch
Besprühen oder Bestäuben der Samen, der Pflanzen oder der Böden
vor oder nach der Aussaat der Pflanzen oder vor oder nach dem
Auflaufen der Pflanzen.

15

Die erfindungsgemäßen fungiziden synergistischen Mischungen bzw. die Verbindungen I und II können beispielsweise in Form von direkt versprühbaren Lösungen, Pulver und Suspensionen oder in Form von hochprozentigen wäßrigen, öligen oder sonstigen Suspensionen, Dispersionen, Emulsionen, Öldispersionen, Pasten, Stäubemitteln, Streumitteln oder Granulaten aufbereitet und durch Versprühen, Vernebeln, Verstäuben, Verstreuen oder Gießen angewendet werden. Die Anwendungsform ist abhängig vom Verwen-

25 gleichmäßige Verteilung der erfindungsgemäßen Mischung gewährleisten.

dungszweck; sie soll in jedem Fall eine möglichst feine und

Die Formulierungen werden in an sich bekannter Weise hergestellt, z.B. durch Zugabe von Lösungsmitteln und/oder Träger-30 stoffen. Den Formulierungen werden üblicherweise inerte Zusatzstoffe wie Emulgiermittel oder Dispergiermittel beigemischt.

Als oberflächenaktive Stoffe kommen die Alkali-, Erdalkali-, Ammoniumsalze von aromatischen Sulfonsäuren, z.B. Lignin-,

- 35 Phenol-, Naphthalin- und Dibutylnaphthalinsulfonsäure, sowie von Fettsäuren, Alkyl- und Alkylarylsulfonaten, Alkyl-, Lauryletherund Fettalkoholsulfaten, sowie Salze sulfatierter Hexa-, Hepta- und Octadecanole oder Fettalkoholglycolethern, Kondensationsprodukte von sulfoniertem Naphthalin und seinen Derivaten mit Form-
- 40 aldehyd, Kondensationsprodukte des Naphthalins bzw. der Naphthalinsulfonsäuren mit Phenol und Formaldehyd, Polyoxyethylenoctylphenolether, ethoxyliertes Isooctyl-, Octyl- oder Nonylphenol, Alkylphenol- oder Tributylphenylpolyglycolether, Alkylarylpolyetheralkohole, Isotridecylalkohol, Fettalkohol-
- 45 ethylenoxid- Kondensate, ethoxyliertes Rizinusöl, Polyoxyethylenalkylether oder Polyoxypropylen, Laurylalkoholpolyglyco-

letheracetat, Sorbitester, Lignin-Sulfitablaugen oder Methylcellulose in Betracht.

Pulver, Streu- und Stäubemittel können durch Mischen oder ge-5 meinsames Vermahlen der Verbindungen I und II oder III oder IV oder der Mischung aus den Verbindungen I und II, III oder IV mit einem festen Trägerstoff hergestellt werden.

Granulate (z.B. Umhüllungs-, Imprägnierungs- oder Homogen-10 granulate) werden üblicherweise durch Bindung des Wirkstoffs oder der Wirkstoffe an einen festen Trägerstoff hergestellt.

Als Füllstoffe bzw. feste Trägerstoffe dienen beispielsweise Mineralerden wie Silicagel, Kieselsäuren, Kieselgele, Silikate, 15 Talkum, Kaolin, Kalkstein, Kalk, Kreide, Bolus, Löß, Ton, Dolomit, Diatomeenerde, Kalzium- und Magnesiumsulfat, Magnesiumoxid, gemahlene Kunststoffe, sowie Düngemittel wie Ammoniumsulfat, Ammoniumphosphat, Ammoniumnitrat, Harnstoffe und pflanzliche Produkte wie Getreidemehl, Baumrinden-, Holz- und Nußschalen- 20 mehl, Cellulosepulver oder andere feste Trägerstoffe.

Die Formulierungen enthalten im allgemeinen 0,1 bis 95 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 90 Gew.-% einer der Verbindungen I oder II bzw. der Mischung aus den Verbindungen I und II. Die Wirkstoffe 25 werden dabei in einer Reinheit von 90 % bis 100 %, vorzugsweise 95 % bis 100 % (nach NMR- oder HPLC-Spektrum) eingesetzt.

Die Verbindungen I oder II bzw. die Mischungen oder die entsprechenden Formulierungen werden angewendet, indem man die Schad30 pilze, die von ihnen freizuhaltenden Pflanzen, Samen, Böden, Flächen, Materialien oder Räume mit einer fungizid wirksamen Menge der Mischung, bzw. der Verbindungen I und II bei getrennter Ausbringung, behandelt. Die Anwendung kann vor oder nach dem Befall durch die Schadpilze erfolgen.

35

Anwendungsbeispiel 1 - Wirksamkeit gegen Plasmopara viticola

riger Wirkstoffaufbereitung, die mit einer Stammlösung aus 10 % 40 Wirkstoff, 63 % Cyclohexanon und 27 % Emulgiermittel angesetzt wurde, bis zur Tropfnässe besprüht. Um die Dauerwirkung der Substanzen beurteilen zu können, wurden die Pflanzen nach dem Antrocknen des Spritzbelages für 7 Tage im Gewächshaus aufgestellt. Erst dann wurden die Blätter mit einer wäßrigen

Blätter von Topfreben der Sorte "Müller-Thurgau" wurden mit wäß-

45 Zoosporenaufschwemmung von Plasmopara viticola inokuliert.

Danach wurden die Reben zunächst für 48 Stunden in einer wasserdampfgesättigten Kammer bei 24°C und anschließend für 5 Tage im

9

Gewächshaus bei Temperaturen zwischen 20 und 24°C und anschliessend für 5 Tage im Gewächshaus bei Temperaturen zwischen 20 und 30°C aufgestellt. Nach dieser Zeit wurden die Pflanzen zur Beschleunigung des Sporangienträgerausbruchs abermals für 16 5 Stunden in eine feuchte Kammer gestellt. Dann wurde das Ausmaß der Befallsentwicklung auf den Blattunterseiten visuell ermittelt.

Die Auswertung erfolgt durch Feststellung der befallenen Blatt10 flächen in Prozent. Diese Prozent-Werte werden in Wirkungsgrade
umgerechnet. Die zu erwartenden Wirkungsgrade der Wirkstoffmischungen werden nach der Colby Formel [R.S. Colby, Weeds 15,
20-22 (1967)] ermittelt und mit den beobachteten Wirkungsgraden
verglichen.

15

Colby Formel:

$$E = x + y + z \cdot x \cdot y \cdot z/100$$

- 20 E zu erwartender Wirkungsgrad, ausgedrückt in % der unbehandelten Kontrolle, beim Einsatz der Mischung aus den Wirkstoffen A, B und C in den Konzentrationen a, b und c
- x der Wirkungsgrad, ausgedrückt in % der unbehandelten
 25 Kontrolle, beim Einsatz des Wirkstoffs A in der Konzentration a
 - y der Wirkungsgrad, ausgedrückt in % der unbehandelten Kontrolle, beim Einsatz des Wirkstoffs B in der Konzen-
- 30 tration b
 - z der Wirkungsgrad, ausgedrückt in % der unbehandelten Kontrolle, beim Einsatz des Wirkstoffs C in der Konzentration c

35

Der Wirkungsgrad ($\underline{\mathbf{W}}$) wird nach der Formel von Abbot wie folgt berechnet:

$$W = (1 - \alpha) \cdot 100/\beta$$

40

- α entspricht dem Pilzbefall der behandelten Pflanzen in % und
- β entspricht dem Pilzbefall der unbehandelten (Kontroll-)
 Pflanzen in %

Bei einem Wirkungsgrad von 0 entspricht der Befall der behandelten Pflanzen demjenigen der unbehandelten Kontrollpflanzen; bei einem Wirkungsgrad von 100 weisen die behandelten Pflanzen keinen Befall auf.

5

Tabelle 2

	Bsp.	Wirkstoff	Wirkstoffkonzen- tration in der Spritzbrühe in ppm	Wirkungsgrad in % der unbehandelten Kontrolle
10	17	Kontrolle (unbehandelt)	(100 % Befall)	0
	217	Verbindung I.32	0,5	60
	2V	aus Tab. 1	0,25	50
	211	II (= Fosethyl-	5	0
15	37	Aluminium)	2,5	0

Tabelle 3

20	Bsp.	erfindungsgemäße Mischungen	beobachteter Wirkungsgrad	berechneter Wirkungsgrad*)
	4	0,5 ppm I.32 + 5 ppm II (Mischung 1 : 10)	90	60
25	5	0,25 ppm I.32 + 2,5 ppm II (Mischung 1 : 10)	80	50

*) berechnet nach der Colby-Formel

30

Aus den Ergebnissen des Versuches geht hervor, daß der beobachtete Wirkungsgrad in allen Mischungsverhältnissen höher ist, als nach der Colby-Formel vorausberechnete Wirkungsgrad.

35

40

Patentansprüche

1. Fungizide Mischung, enthaltend

5

10

15

a) ein Carbamat der Formel I,

$$CH_3O$$
 N
 OCH_3
 N
 N
 N
 N
 N
 N
 N
 N
 N

in der T CH oder N bedeutet, n für 0, 1 oder 2 steht und R Halogen, C_1 - C_4 -Alkyl oder C_1 - C_4 -Halogenalkyl bedeutet, wobei die Reste R verschieden sein können, wenn n für 2 steht, und

b) einen Wirkstoff der Formel II,

in der die Substituenten die folgende Bedeutung haben:

Y Wasserstoff, ein Metallatom der I. bis III. Hauptgruppe des Periodensystems oder eine Gruppe $NR^3R^4R^5R^6$;

30 \mathbb{R}^2 Wasserstoff, eine C_1 - C_{18} -Alkylgruppe, welche mit Halogen oder einer Nitrogruppe substituiert sein kann , eine C2-C8-Alkenyl, oder C2-C8-Alkinylgruppe, welche mit Halogen oder einer Nitrogruppe substituiert sein kann, eine C₁-C₈ Alkoxy-C₁-C₈-alkyl oder eine C₂-C₈-Alkenyl-C₁-C₈-al-35 kylgruppe, eine ggf. substituierte Arylgruppe mit 6 bis 14 C-Atomen, eine C₃-C₇-Cycloalkylgruppe, eine C₁-C₄-Alkylarylgruppe oder eine heterocyclische Gruppe mit 5 oder 6 Ringatomen und einem Heteroatom aus der Gruppe N, O oder S, wobei die heterocyclische Gruppe direkt oder über eine 40 aliphatische Kette an das Sauerstoffatom gebunden ist, und

 R^3-R^6 unabhängig voneinander eine $C_1-C_4-Alkylgruppe$ oder eine $C_1-C_4-Hydroxyalkylgruppe$

in einer synergistisch wirksamen Menge.

BNSDOCID: <WO_____9853691A1_I_

PCT/EP98/02877

WO 98/53691

- Fungizide Mischung nach Anspruch 1, enthaltend eine Verbindung der Formel II, wobei Y für ein Metall der III. Hauptgruppe steht.
- 5 3. Fungizide Mischung nach Anspruch 2, wobei das Metall der III. Hauptgruppe Al ist.
- Fungizide Mischung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, enthaltend eine Verbindung II in der R² für Wasserstoff oder eine
 C₁-C₄-Alkylgruppe steht.
 - 5. Fungizide Mischung nach Anspruch 1, enthaltend eine Verbindung der Formel II, in der Y für Al und R^2 für CH_2-CH_3 steht.
- 15 6. Verfahren zur Bekämpfung von Schadpilzen, dadurch gekennzeichnet, daß man die Schadpilze, deren Lebensraum oder die von ihnen freizuhaltenden Pflanzen, Samen, Böden, Flächen, Materialien oder Räume mit einer Verbindung der Formel I gemäß Anspruch 1 und einer Verbindung der Formel II gemäß Anspruch 1 behandelt.
 - 7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß man die Schadpilze, deren Lebensraum oder die von ihnen freizuhaltenden Pflanzen, Samen, Böden, Flächen, Materialien oder Räume mit 0,005 bis 0,5 kg/ha einer Verbindung I gemäß Anspruch 1 behandelt.
- Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß man die Schadpilze, deren Lebensraum oder die von ihnen freizu-haltenden Pflanzen, Samen, Böden, Flächen, Materialien oder Räume mit 0.01 bis 2 kg/ha einer Verbindung II gemäß Anspruch 1 behandelt.

35

25

40

Inter anal Application No PCT/EP 98/02877

			101721 30702077
A. CLASS IPC 6	FICATION OF SUBJECT MATTER A01N47/24,57:12)		
According t	o International Patent Classification(IPC) or to both national classific	ation and IPC	
B. FIELDS	SEARCHED		
Minimum do IPC 6	ocumentation searched (classification system followed by classification $A01N$	ion symbols)	
Documenta	tion searched other than minimum documentation to the extent that s	such documents are inclu	ded in the fields searched
Electronic d	lata base consulted during the international search (name of data ba	ase and, where practical.	search terms used)
C. DOCUM	ENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	
Category :	Citation of document, with indication, where appropriate, of the rel	evant passages	Relevant to claim No.
Υ	WO 97 03563 A (RHONE POULENC AGRO ;DUVERT PATRICE (FR)) 6 February see page 1, line 4 - line 13 see page 1, line 30 - page 2, li	1997	1-8
Y	WO 96 03047 A (BASF AG; KOEHLE HA (DE); AMMERMANN EBERHARD (DE); LO GISEL) 8 February 1996 see page 2, line 26 - page 3, lin see page 4, line 4 - line 5 see page 5, line 4 see page 8, line 14 - line 18 see page 17, line 29 - line 30	ORENZ	1-8
V Euri	ner documents are listed in the continuation of box C.	V 0-11	
<u> </u>		X Patent family m	nembers are tisted in annex.
"A" docume conside "E" earlier d filing de "L" docume which is citation	nt which may throw doubts on priority claim(s) or is cited to establish the publicationdate of another n or other special reason (as specified) entering to an oral disclosure, use, exhibition or	or priority date and cited to understand invention "X" document of particul cannot be consider involve an inventive "Y" document of particul cannot be consider document is combit	ished after the international filing date inot in conflict with the application but if the principle or theory underlying the lar relevance; the claimed invention red novel or cannot be considered to estep when the document is taken alone that relevance; the claimed invention red to involve an inventive step when the ned with one or more other such document on the part of the principle of the p
"P" docume	nt published prior to the international filing date but an the priority date claimed	in the art.	of the same patent family
	actual completion of theinternational search		e international search report
	2 September 1998	30/09/19	998
Name and m	nailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer Lamers,	W

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

Inter inal Application No
PCT/EP 98/02877

		TC1/EF 98/028//
	ation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT	
Category :	Citation of document, with indication where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 96 01256 A (BASF AG ;MUELLER BERND (DE); KOENIG HARTMANN (DE); KIRSTGEN REINHA) 18 January 1996 cited in the application see page 1 - page 2 see page 56, line 34 - page 57, line 2 see page 62; example 2 & DE 44 23 612 A	1-8
A	EP 0 741 970 A (SUMITOMO CHEMICAL CO) 13 November 1996 see page 2, line 20 - line 35 see page 2, line 38	1-8
A	WO 96 01258 A (BASF AG ;MUELLER BERND (DE); SAUTER HUBERT (DE); GOETZ NORBERT (DE) 18 January 1996 cited in the application see the whole document	1-8

1

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (July 1992)

information on patent family members

Inter anal Application No
PCT/EP 98/02877

Patent document cited in search repo		Publication date		Patent family member(s)	Publication date
WO 9703563	Α	06-02-1997	 FR	2737086 A	31-01-1997
			AU	6662896 A	18-02-1997
			EP	0841853 A	20-05-1998
			HR	960351 A	28-02-1998
WO 9603047	Α	08-02-1996	AU	688540 B	12-03-1998
			AU	2983495 A	22-02-1996
			BR	9508424 A	18-11-1997
			CA	2195577 A	08-02-1996
			EP	0772398 A	14-05-1997
			HU	77236 A,B	02-03-1998
			JP	10506101 T	16-06-1998
WO 9601256	Α	18-01-1996	DE	4423612 A	11-01-1996
			ΑU	685299 B	15-01-1998
			AU	2922295 A	25-01-1996
			8G	101198 A	30-01-1998
			BR	9508242 A	30-09-1997
			CA	21 945 03 A	18-01-1996
			CZ	9700037 A	17-06-1998
			EP	0804421 A	05-11-1997
			FI	970067 A	05-03-1997
			HU	77510 A	28-05-1998
			JP	10504810 T	12-05-1998
			NO	970042 A	05-03-1997
			PL	318100 A	12-05-1997
EP 0741970	Α	13-11-1996	JP	7157403 A	20-06-1995
			JP	7187917 A	25-07-1995
			JP	7285811 A	31-10-1995
			JP	7285812 A	31-10-1995
			JP	7304607 A	21-11-1995
			JP	7304606 A	21-11-1995
			JP	7316004 A	05-12-1995
			JP	7324008 A	12-12-1995
			JP	8026920 A	30-01-1996
			JP	8026912 A	30-01-1996
			AU WO	1120495 A	19-06-1995
			WU	9515083 A	08-06-1995

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (July 1992)

information on patent family members

Inter onal Application No
PCT/EP 98/02877

Date of the same o			30/028//	
Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date	
WO 9601258	A 18-01-1996	DE 4423613 A AU 688536 B AU 2886395 A BG 101196 A CA 2194502 A CN 1156992 A CZ 9700021 A EP 0769010 A HU 76657 A JP 10504809 T PL 318111 A	11-01-1996 12-03-1998 25-01-1996 29-08-1997 18-01-1996 13-08-1997 15-04-1998 23-04-1997 28-10-1997 12-05-1998 12-05-1997	

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (July 1992)

Interr nales Aktenzeichen PCT/EP 98/02877

A. KLASS IPK 6	ifizierung des anmeldungsgegenstandes A01N47/24 //(A01N47/24,57:12)		
Nach der in	nternationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klas	ssifikation und der IPK	
B. RECHE	RCHIERTE GEBIETE		
Recherchie IPK 6	ner Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbo AOIN	ole)	
Recherchie	rte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, so	weit diese unter die recherchierten Gebiete	taßen
	er internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (N	Name der Datenbank und evtl. verwendete	Suchbegriffe)
C. ALS W	ESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		,
Kategorie:	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe	e der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Υ	WO 97 03563 A (RHONE POULENC AGRO ;DUVERT PATRICE (FR)) 6. Februar siehe Seite 1, Zeile 4 - Zeile 13 siehe Seite 1, Zeile 30 - Seite 2	1997 3	1-8
Y	WO 96 03047 A (BASF AG ;KOEHLE HA (DE); AMMERMANN EBERHARD (DE); LO GISEL) 8. Februar 1996 siehe Seite 2, Zeile 26 - Seite 3 siehe Seite 4, Zeile 4 - Zeile 5 siehe Seite 5, Zeile 4 siehe Seite 8, Zeile 14 - Zeile 1 siehe Seite 17, Zeile 29 - Zeile	ORENZ B, Zeile 7	1-8
	tere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu lehmen	X Siehe Anhang Patentfamilie	
"A" Veröffer aber n "E" ätteres Anmel "L" Veröfter schein anderr soll od ausge! "O" Veröffer eine B "P" Veröffer dem b Datum des A	ntlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, iicht als besonders bedeutsam anzusehen ist. Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Idedatum veröffentlicht worden ist. Intlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft er- eien zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer ien im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden Ier die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie führt) intlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, ienutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht ritlichung die vor dem internationaten Anmediedatum, aber nach	T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht Anmeldung nicht kollidiert, sondem nur Erfindung zugrundeliegenden Prinzips Theorie angegeben ist "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeu kann allein aufgrund dieser Veröffentlicher inderischer Tätigkeit beruhend betra "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeu kann nicht als auf erfinderischer Tätigk werden, wenn die Veröffentlichung mit Veröffentlichungen dieser Kategorie in diese Verbindung für einen Fachmann "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Absendedatum des internationalen Red 30/09/1998	worden ist und mit der zum Verständnis des der oder der ihr zugrundeflegenden utung; die beanspruchte Erfindung chung nicht als neu oder auf ichtet werden utung; die beanspruchte Erfindung eit beruhend betrachtet einer oder mehreren anderen Verbindung gebracht wird und naheliegend ist Patentfamilie ist
	Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde	Bevollmächtigter Bediensteter	
!	Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo ni, Fax: (+31-70) 340-3016	Lamers, W	

Formblatt PCT/ISA/210 (Blatt 2) (Juli 1992)

Interi nales Aktenzeichen
PCT/EP 98/02877

		PUITER 9	0/ 020//	
C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN				
Kategorie *	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht komn	nenden Teile	Betr. Anspruch Nr.	
Y	WO 96 01256 A (BASF AG ; MUELLER BERND (DE); KOENIG HARTMANN (DE); KIRSTGEN REINHA) 18. Januar 1996 in der Anmeldung erwähnt siehe Seite 1 - Seite 2 siehe Seite 56, Zeile 34 - Seite 57, Zeile 2 siehe Seite 62; Beispiel 2 & DE 44 23 612 A		1-8	
Α	EP 0 741 970 A (SUMITOMO CHEMICAL CO) 13. November 1996 siehe Seite 2, Zeile 20 - Zeile 35 siehe Seite 2, Zeile 38		1-8	
A	WO 96 01258 A (BASF AG ;MUELLER BERND (DE); SAUTER HUBERT (DE); GOETZ NORBERT (DE) 18. Januar 1996 in der Anmeldung erwähnt siehe das ganze Dokument		1-8	

1

Formblatt PCT/ISA/210 (Fortsetzung von Blatt 2) (Juli 1992)

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Inter nales Aktenzeichen
PCT/EP 98/02877

		T				
Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung	
WO 9703563	Α	06-02-1997	FR	2737086 A		31-01-1997
NO 3703303	7	00 02 1337	AU	6662896		18-02-1997
			EP	0841853		20-05-1998
			HR			
			нк 	960351	A 	28-02-1998
WO 9603047	Α	08-02-1996	AU	688540	В	12-03-1998
			AU	2983495	Α	22-02-1996
		•	BR	9508424	Α	18-11-1997
			CA	2195577	Α	08-02-1996
			EP	0772398	Α	14-05-1997
			HU	77236	A,B	02-03-1998
			JP	10506101		16-06-1998
U0 0001050 A		10.01.1006		4400610		
WO 9601256	Α	18-01-1996	DE	4423612		11-01-1996
			AU	685299		15-01-1998
			AU	2922295		25-01-1996
			BG	101198		30-01-1998
			BR	9508242		30-09-1997
			CA	2194503		18-01-1996
			CZ	9700037		17-06-1998
			EP	0804421		05-11-1997
			FI	970067		05-03-1997
			HU	77510	Α	28-05-1998
			JP		T	12-05-1998
			NO	970042		05-03-1997
			PL	318100	A	12-05-1997
EP 0741970	Α	13-11-1996	JP	7157403	Α	20-06-1995
			JP	7187917		25-07-1995
			JP	7285811		31-10-1995
			JP	7285812		31-10-1995
			ĴΡ	7304607		21-11-1995
			JР	7304606		21-11-1995
			JP	7316004		05-12-1995
			JP	7324008		12-12-1995
			JP	8026920		30-01-1996
			JP	8026912		30-01-1996
			AU	1120495		19-06-1995

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Interi nales Aktenzeichen
PCT/EP 98/02877

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung 18-01-1996	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
WO 9601258 A		DE	4423613 A	11-01-1996
		AU	688536 B	12-03-1998
		AU	2886395 A	25-01-1996
		BG	101196 A	29-08-1997
		CA	2194502 A	18-01-1996
		CN	1156992 A	13-08-1997
		CZ	9700021 A	15-04-1998
		EP	0769010 A	23-04-1997
		HU	76657 A	28-10-1997
		JP	10504809 T	12-05-1998
		PL	318111 A	12-05-1997

Formblatt PCT/ISA/210 (Anhang Patentlamitie)(Juli 1992)